

КАПИТЕЛ 1 / CHAPTER 1<sup>1</sup>APPLICATION OF THE MATHEMATICAL MODELING TO STUDY AND  
CALCULATE THE OPTIMAL PARAMETERS OF THE INDUSTRIAL  
FACILITIES

DOI: 10.30890/2709-2313.2023-16-03-003

**Вступ**

Моделювання процесу очистки газів є складним питанням, вирішення якого є неоднозначним. Різні моделі процесу адсорбції газів наведені в літературі [1-7]. Різновидність математичних моделей пов'язана з різним представленням стану рівноваги, матеріального балансу в адсорбенті та на його поверхні. У загальному випадку процес адсорбції супроводжується виділенням тепла. Кількість тепла, що виділилося, може бути значною і підвищувати температуру шару, що впливає на швидкість адсорбції. При проектуванні і управлінні адсорбційними установками необхідно розраховувати динаміку шару. Це є скрутним, оскільки динамічні характеристики шару залежать від багатьох чинників [3].

Існують два основних типи роботи простого адсорбційного процесу розділення: циклічний, періодичний режим і режим безперервної протитечії. Основною перевагою останнього є максимальна рушійна сила. Основна трудність реалізації цього режиму полягає в тому, що протитечія вимагає циркуляції твердого адсорбенту, яку важче здійснити, чим просту циркуляцію газового потоку.

**1.1. Математичне моделювання технологічних процесів**

Адсорбційний процес розділення полягає в поглинанні одного компоненту (або групи аналогічних компонентів) з розчинника, або носія, який сам незначно адсорбується. Такий процес вимагає високоселективного адсорбенту, щоб потрібне розділення було досягнуте на декількох (іноді одній) теоретичних тарілках. Як приклади можна привести очищення повітря від невеликих кількостей органічних розчинників, що містяться в ньому; видалення вологи і

---

<sup>1</sup>Authors: Prymyska Svitlana



NO<sub>2</sub> з повітря [1].

Рівняння матеріального балансу:

$$\begin{aligned} q &= q_F + (F/S)(c - c_F) \text{ (адсорбція)} \\ q &= q_D + (F/S)(c - c_D) \text{ (десорбція)} \end{aligned} \quad (1)$$

де  $q$  - концентрація у фазі адсорбенту;  $c$  - концентрація в газовій фазі;

У роботі [2] представлена адсорбційна система з імітацією руху твердої фази еквівалентною протиточною системою. Передбачається для твердої фази режим ідеального витіснення, а для газу - витіснення з осью дифузії. Основні диференціальні рівняння, що описують динамічну поведінку системи, представлені таким чином:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)u \frac{\partial q}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial q}{\partial t} \quad (2)$$

де  $D_L$  - коефіцієнт осьової дифузії;  $z$  - відстань;  $u$  - еквівалентна швидкість протитечії твердої фази. Якщо рівноважне співвідношення і вираз для рушійної сили масопереносу передбачаються лінійними в стаціонарному стані:

$$\begin{aligned} q^* &= Kc, \\ \frac{dq}{dt} &= k(q^* - q) = k(Kc - q) = -u \frac{dq}{dz}, \end{aligned} \quad (3)$$

де  $k$ - коефіцієнт масопереносу; тоді рівняння (2.38) перетвориться до вигляду:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)k(Kc - q) = 0, \quad (4)$$

Адсорбційні насадкові апарати часто застосовуються на практиці в процесах газоочистки, відновлення розчинника, збагачення продукту, контролю забруднення повітряного середовища і інших подібних процесах. Продуктивність адсорбера залежить від хімічних, фізичних і термодинамічних властивостей адсорбенту і адсорбованого компонента. До таких властивостей відносяться хімічні склади взаємодіючих речовин, площа поверхні контакту фаз, розміри пір, розміри і форма адсорбованого компонента, транспортні властивості і рівноважна концентрація адсорбенту, які, у свою чергу, залежать від робочих умов процесу - температури і тиску.

Рух потоку газу в адсорберах із стаціонарним шаром також робить значний вплив на продуктивність процесу. Цей рух дуже важко описати точно з математичної точки зору, але в першому наближенні його може бути описано



моделлю ідеального витіснення або дифузійною моделлю. Модель ідеального витіснення може бути використана в тому випадку, якщо шар адсорбенту має відносно велику глибину, а переміщення адсорбованого компоненту здійснюється головним чином шляхом конвекції. Насправді рух потоку газу через стаціонарний шар адсорбенту може відхилитися від режиму ідеального витіснення. При цьому виникає явище подовжнього перемішування адсорбованого компоненту, обумовлене турбулентністю, впливом профілю швидкості, молекулярною дифузією і конвективним зміщенням, залежним від різниці температур.

У роботі [3] досліджена можливість застосування моделі зерна у разі, коли тверді частинки реагенту розглядаються як такі що мають однакову температуру по всій частинці, але ця температура і загальний тиск залежать від положення частинки в реакторі.

У моделі зерна пористі частинки реагенту розглядаються як такі що складаються із зерен, кожне з яких реагує з газом топохімічним способом. Газоподібні реагенти і продукти реакції дифундують через проміжки між зернами і крізь шар твердого продукту реакції, що оточує кожне зерно. У самі моделі включене розподіл зерен за розміром. Передбачається, що в поперечному перетині температура однакова усередині частинки і по всьому перетину шару. За точку відліку вибирається вхід в реактор там, де газоподібний реагент поступає в нерухомий шар. Рівняння в безрозмірній формі, що описує дифузію газоподібного реагенту усередині частинки у разі поверхневої реакції першого порядку, має вигляд:

$$\nabla^{*2}\psi - \sigma^2\psi\xi F_g - 1 = 0 \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{F_p V_p}{A_p} \left[ \frac{(1 - e_p)k}{D_e} \frac{A_g}{V_g} \left( 1 + \frac{1}{K_E} \right) \right]^{1/2}$$

де  $\nabla^{*2}$  - оператор Лапласа;  $\psi$  - безрозмірна концентрація газоподібного реагенту усередині частинки;  $\sigma$  - безрозмірний модуль реакції;  $\xi\alpha$  - безрозмірне положення фронту реагенту усередині зерна;  $V_p$  - об'єм частинки;  $V_g$  - об'єм зерна;  $A_p$  - площа зовнішньої поверхні частинки;  $A_g$  - площа поверхні зерна;  $e_p$  - пористість частинки;  $K_E$  - константа рівноваги;  $D_e$  - ефективний коефіцієнт



дифузії газу усередині частинки.

Не дивлячись на те, що коли газ йде через шар, можуть утворюватися газові міхури, автором зроблені такі допущення: шар має постійний поперечний перетин; властивості частинок постійні по всьому шару; перенесенням речовини за рахунок дифузії і турбулентності у напрямі газового потоку можна нехтувати, гальмуючим впливом на реакцію зовнішньої дифузії можна нехтувати. Розглядаючи тільки реакції, де один моль газоподібного реагенту утворює один моль газоподібного продукту і швидкість реакції настільки мала, що для концентрації газу в шарі застосуємо метод квазістаціонарного стану (час реакції твердих частинок значно більше (на декілька порядків) за час перебування газу в шарі). Враховуючи ці умови, з матеріального балансу для газоподібного реагенту одержано:

$$-G_g \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{(1-e_p)(1-e_v)\rho_s}{b} \frac{\partial X}{\partial t} \quad (6)$$

де  $\theta$  - безрозмірна концентрація поза частинкою;  $G_g$  - поверхнева молярна швидкість газоподібного реагенту через нерухомий шар;  $y$  - осьова координата нерухомого шару;  $e_v$  - частка вільного об'єму в шарі.

В випадку цеолітової адсорбції адсорбція відбувається дуже швидко, тому допущення про малу швидкість процесу унеможливорює застосування даної моделі для опису адсорбції газу на цеолітах. І загалом представлена модель є незамкнутою, що вимагає введення додаткових припущень і спрощень.

У роботі [4] розглядається спрощена лінеаризована рівноважна модель адіабатичної адсорбції одного компонента, розчиненого в інертному газі носії. Модель є рівноважною моделлю, при побудові якої автор нехтує всіма опорами масопередачі і теплопередачі, ефектами, що виникають із-за нелінійності ізотерм.

У моделі прийняті наступні припущення:

- колона є циліндром, рівномірно заповненим частинками адсорбенту.
- колона абсолютно ізольована, немає витоку тепла через стінки.
- тиск постійний уздовж колони.
- Потік газу через адсорбент проходить в поршневному режим, відсутня радіальна і подовжня дифузія.
- газ є одна адсорбуєма компонента, розчинена в інертному газі носії.
- у будь-якому поперечному перетині колони між газом і твердою фазою



завжди існує миттєва термодинамічна рівновага;

- опорами теплової дифузії і масопередачі можна нехтувати в площині поперечного перетину і вони нескінченні у напрямі потоку;

- газ ідеальний.

Справедливі наступні рівняння балансу речовин і ентальпії:

баланс інертного газу носія

$$\frac{\partial}{\partial z}(u\rho_g x_0) + \frac{\partial}{\partial t}(e\rho_g x_0) = 0, \quad (7)$$

баланс адсорбованого газу

$$\frac{\partial}{\partial z}(u\rho_g x_1) + \frac{\partial}{\partial t}(e\rho_g x_1) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_b q_1) = 0, \quad (8)$$

баланс ентальпії

$$\frac{\partial}{\partial z}(u\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial t}(e\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial t}(h_s + h_a) = 0, \quad (9)$$

де  $h_a$  - повна ентальпія адсорбованих молекул, кал/г адсорбенту;  $h_g$  - повна молярна ентальпія газу, кал/моль;  $h_s$  - ентальпія чистого адсорбенту, кал/г;  $q_1$  - концентрація адсорбованої компоненти на адсорбенті, моль/г;  $t$  - час, сік;  $u$  - поверхнева швидкість (швидкість в порожній колоні), см/с;  $x_1$  - мольна частка інертного компоненти в газі,  $x_2$  - мольна частка адсорбованого компоненти в газі,  $z$  - координата уздовж колони, вимірювана від входу, см;  $e$  - незаповнену шаруючи адсорбенту, безрозмірна;  $\rho_b$  - насипна щільність адсорбенту, передбачається постійною, г/см;  $\rho_g$  - глобальна концентрація газу, моль/см.

Запропонована модель добре описує фізику процесу, проте є складною в розв'язанні. Сходимість системи з трьох рівнянь з частковими похідними дуже важко досягти, а інколи і неможливо. Тому дана модель може претендувати лише на математичну форму фізики процесу і не може застосовуватись на практиці.

Для передбачення зміни концентрації забруднювачів в процесі адсорбції автором [5] було запропоновано математична модель процесу адсорбції на фіксованій насадці. При побудові моделі були зроблені такі допущення:

- адсорбція – ізотермічна;
- градієнтом концентрації в радіальному напрямку можна знехтувати;
- всі насадки в колоні однакові.

В результаті була отримана модель в вигляді системи двох частково диференціальних рівнянь:



$$\frac{dq_s}{d\theta} = \frac{3BiT(c_b - \frac{q_s}{q_m K - Kq_s}) + \frac{B_i}{5} \frac{dc_b}{d\theta}}{1 + \frac{B_i}{5} \frac{K}{(q_m K - Kq_s)^2}} \quad (10)$$

$$\frac{dc_b}{d\theta} + \frac{dc_b}{dY} + 3BiT(c_b - \frac{q_s}{q_m K - Kq_s}) = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c_b}{\partial Y^2}$$

З урахуванням початкових і граничних умов:

$$\theta = 0; c_b = 0$$

$$Y = 0; c_{in} = c_b - \frac{1}{Pe} \frac{\partial c_b}{\partial Y} \quad (11)$$

$$Y = 1; \frac{\partial c_b}{\partial Y} = 0.$$

де  $q_s$  - концентрація на прверхні насадки, мг/г;  $q_m$  - параметр ізотерми Лангмюра, мг/г;  $K$  - параметр ізотерми Лангмюри, 1/(дм<sup>3</sup>мг);  $c_b$  - концинтрація газу в твердій фазі, мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{in}$  - вхідна концинтрація, мг/дм<sup>3</sup>;  $T$  - температура, °С;  $\theta$  - переміна часу;  $Y$  - виміряна осьова координата;  $Bi$  - число Біота;  $Pe$  - число Пекле;

Матеріальний баланс для кожного з компоненту в потоці, що проходить, і в порах можна записати в диференціальному вигляді:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_{Li} \frac{\partial^2 C_{di}}{\partial x^2} + \frac{V_r}{\varepsilon} \frac{\partial C_{di}}{\partial x} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{r_0} K_{ri} (C_{pi}|_{r=r_0} - C_{di}) + R_{di}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \delta \frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) + R_{pi}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

де  $R_{di}$  і  $R_{pi}$  - швидкості утворення компоненту  $i$  (іноді рівні нулю) в потоці, що проходить, і в потоці в порах, відповідно;  $\delta = 1$  у випадку, якщо компонент  $i$  адсорбований і  $\delta = 0$ , якщо компонент  $i$  не адсорбований на поверхні частинок адсорбенту;  $t$  - час;  $C_{di}$  - концентрація компоненту  $i$  в газовій фазі в шарі;  $C_{pi}$  -



концентрація компонента  $i$  в газовій фазі в порах;  $C_{si}$  - концентрація компонента  $i$  в твердій фазі (на одиницю об'єму частинок);  $D_{Li}$  - коефіцієнт осьової дифузії компонента  $i$ ;  $x$  - координата висоти шаруючи;  $e$  - частка вільного простору в шарі;  $e_p$  - частка вільного простору в частинках;  $V_f$  - швидкість, віднесена до повного переріза потоку;  $r_0$  - радіус частинки;  $K_{fi}$  - коефіцієнт масопередачі в плівці по компоненту  $i$ .

Вважаючи, що час руху-потоку до реактора звичайно малий, автором прийнято припущення відсутності реакції в потоці, що проходить через шар, тобто  $R_{di} = 0$ . У більшості систем, тільки адсорбовані компоненти поступають в пори частинок адсорбенту і у багатьох випадках їх час перебування перед адсорбцією достатньо малий. Таким чином  $R_{pi} \cong 0$  [6].

Умова локальної рівноваги між твердою і газовою фазами в кожній точці усередині пір записується у вигляді [7]

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial f_i}{\partial C_{pi}} \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} \right), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (13)$$

оскільки

$$C_{si} = f_i(C_{p1}, C_{p2}, \dots, C_{pm}), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (14)$$

де  $f_i$  - рівноважна функція компонента  $i$  (рівноважна ізотерма адсорбції).

Для джерела (хімічного реактора) з урахуванням повного перемішування справедливо наступне співвідношення:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{Q}{V} (C_{i,out} - C_{i,in}) + R_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15)$$

де  $C_{i,in}$  - концентрація компонента  $i$  у реакторі;  $C_{i,out}$  - концентрація компонента  $i$  на вході в реактор (індекси  $in$  і  $out$  відповідають концентраціям на вході і виході з шару);  $R_i$  - швидкість утворення компонента  $i$  (іноді рівна нулю);  $Q$  - швидкість рециркуляції потоку;  $V$  - об'єм реактора.

Для розрахунку за математичною моделлю було розроблено програмний пакет ZEOAD, в основу якого покладено різницева схема задачі Коші. Точність математичної моделі оцінювалась за збіжністю значень параметрів реального об'єкта і значень тих же параметрів, отриманих за допомогою побудованої моделі; при цьому ступінь збіжності була розрахована через відхилення цих параметрів [8].



## 1.2. Приклади розрахунку за математичною моделлю об'єктів промисловості

### 1.2.1 Котлоагрегати котельних

Більше 80% енергії, яка використовується в світі одержують в процесі горіння органічного палива, перетворюючи його потенційну енергію в електричну і теплову енергію. Як наслідок цього, теплоенергії належить одне з перших місць в забрудненні навколишнього середовища планети, в першу чергу, продуктами згорання палива. Близько 75% всіх видів забруднень біосфери обумовлено саме енергетичними процесами [9].

Нафта, природний газ і вугілля спалюються в таких кількостях, що виділяються в процесі горіння газоподібні, рідкі і тверді складові поволі, але неухильно змінюють склад атмосфери, забруднюють воду і земельний покрив. В атмосферу щорічно викидаються десятки мільярдів тонн газоподібних і пароутворюючих з'єднань, твердих частинок, склад яких визначається виглядом і умовами спалювання органічного палива. У таких умовах знаходиться і значна частина України. І це не дивно, враховуючи масштаби і умови спалювання в Україні органічного палива.

Оксиди азоту ( $\text{NO}_x$ ) утворюються при спалюванні будь-якого з викопних видів палив, що містять азотні з'єднання. Азот утворює з киснем ряд з'єднань ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  і  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), властивості яких, активність і тривалість існування різні і мало залежать від вигляду і складу палива. Сумарну кількість оксидів азоту приводять до  $\text{NO}_2$ . Їх концентрація визначається режимом і організацією процесів горіння палива.

Слід ще раз підкреслити той факт, що в тепловій енергетиці конкуруючими видами палив є вугілля і природний газ, кожний з яких має свої переваги та недоліки (таблиця 1) [10].

З технологічної точки зору перевага тут на стороні природного газу як висококалорійного екологічно чистого палива. Газ легко транспортується, зручний для застосування сучасних енергетичних технологій, таких, наприклад, як парогазові установки з електричним к.п.д. на рівні 52 - 60%.

Для котлоагрегатів норми ГДК оксидів азоту  $\text{NO}_x$ , встановлюються, виходячи з концентрації кисню в димових газах на рівні 6%, і залежать від категорії котлоагрегатів і типу палива (табл.2) [11].





**Таблиця 1 - Валові викиди (млн.кг/рік) і витрата палива ТЕС потужністю 1000 МВт**

Викиди	Річна витрата палива		
	природний газ ( $1,9 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ )	мазут ( $1,57 \cdot 10^6 \text{ т}$ )	вугілля ( $2,3 \cdot 10^6 \text{ т}$ )
SO <sub>x</sub>	0,012	52,7	139,0
NO <sub>x</sub>	12,0	22,0	21,0
CO	Незначне	0,08	0,21
Тверді частинки	0,46	0,73	4,49
Гідрокарбонати	Незначне	0,67	0,52

**Таблиця 2 - Норми ГДК (NO<sub>x</sub>, мг/м<sup>3</sup>) для котлоагрегатів**

Вид палива	Котел 1 категорії		Котел вищої категорії	
	Парова продуктивність, т/рік			
	≤420	>420	≤420	>420
Природний газ	320	390	300	350
Мазут	340	440	300	350
Буре вугілля і сланець	550	550	500	500
Кам'яне вугілля	600	750	500	500
Торф	790	890	650	700

Плановане в рамках «Енергетичної стратегії України до 2030 р.» збільшення виробництва електроенергії на ТЕС при зростанні частки вугілля в структурі споживання палива без оснащення котлів високоефективними азотоочисними установками збільшить емісію NO<sub>x</sub> на 60-70 %, що приведе до забруднення атмосфери до надзвичайно небезпечного рівня для здоров'я населення. Забезпечити зниження викидів оксидів азоту при застосуванні методу СКВ як і раніше є проблематичним, оскільки для цього було б потрібно інвестиції в об'ємі не менше 5 млрд. \$(США) [Розпорядження Кабінету Міністрів України від 6 грудня 2017 р. № 878-р Київ].

Альтернативне, маловитратне рішення цієї проблеми можна досягти за рахунок застосування методу фізичної адсорбції на синтетичних цеолітах. В якості прикладу розрахунку за математичною моделлю було обрано настійний конденсаційний котел, технологічні параметри роботи якого наведені в таблиці 3 [12].



Таблиця 3 - технічні характеристики настінних конденсаційних котлів

<b>Опалювання</b>			
Теплове навантаження, кВт	20	25	30
Номінальна теплова потужність (80°/60°), кВт/год	19,64	24,45	29,31
Номінальна теплова потужність (50°/30°), кВт/год	21,04	26,30	31,83
<b>ГВС</b>			
Теплове навантаження, кВт	24080	27520	30960
Електрична потужність, Вт	165	165	165
<b>Робота в режимі опалювання</b>			
Діапазон регулювання температури води в системі опалювання °С	20-80	20-81	20-82
Максимальний натиск насоса, мбар	300	300	300
при витраті, л/год	1000	1000	1000
<b>Робота в режимі ГВС</b>			
Максимальний тиск, бар	6	6	6
Мінімальний тиск, бар	0,15	0,15	0,15
Продуктивність по ГВС:			
при $\Delta t$ 25°С л/хв	16,1	18,3	20,6
при $\Delta t$ 30°С л/хв	13,4	15,3	17,2
при $\Delta t$ 35°С л/хв	11,5	13,1	14,7
Мінімальна витрата ГВС, л/хв	2	2	2
Діапазон регулювання температури ГВС, °С	35-60	35-61	35-62
<b>Приєднання газу</b>			
Мінімальний тиск природного газу, мбар	10	10	10
Номінальний тиск зрідженого газу (G31), мбар	37	37	37
Витрата газу (G20) макс./мін. (опалювання), нм <sup>3</sup> /год	2,12/0,63	2,64/0,74	3,17/0,74
Витрата газу (G20) макс./мін. (ГВС), нм <sup>3</sup> /год	2,96/0,63	3,38/0,74	3,81/0,74
Витрата зрідженого газу (G31) макс./мін. (отопл.), кг/год	1,55/0,47	1,94/0,54	2,33/0,54
Витрата зрідженого газу (G31) макс./мін. (ГВС), кг/год	2,17/0,47	2,48/0,54	2,8/0,54
<b>Вага</b>			
Нетто, кг	40	41	43
<b>Характеристики вентилятора</b>			
Витрата повітря, нм <sup>3</sup> /год	24,989	31,237	37,484
Витрата димових газів, нм <sup>3</sup> /год	26,995	33,744	40,492
Масова витрата димових газів (макс – мін), г/с	9,06 - 2,72	11,32 - 3,17	13,59 - 3,17



**Таблиця 4 - Викиди оксидів азоту при максимальній та мінімальній потужності**

<b>Максимум</b>				
NO <sub>x</sub> , ppm	150	150	160	160
Δt димових газів °C	45	50	55	60
<b>Мінімум</b>				
NO <sub>x</sub> , ppm	130	135	135	140
Δt димових газів °C	30	35	40	45

Використання математичного моделювання процесу дозволило: визначити масу адсорбенту достатню для поглинання оксидів азоту в існуючому діапазоні температур при максимальній та мінімальній газовій витраті (таблиця 5) з урахуванням конструктивних особливостей котельних установок для трьох видів палива.

**Таблиця 5 - Маса адсорбенту необхідного для поглинання оксидів азоту при максимальній та мінімальній потужності на добу**

<b>Теплове навантаження, 20 кВт</b>				
<b>Максимум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	1,0147	1,0209	1,0957	1,1025
Δt димових газів °C	45	50	55	60
<b>Мінімум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	0,1003	0,1362	0,182	0,2224
Δt димових газів °C	30	35	40	45
<b>Теплове навантаження, 25 кВт</b>				
<b>Максимум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	1,2762	1,2841	1,3781	1,3867
Δt димових газів °C	45	50	55	60
<b>Мінімум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	0,1178	0,16	0,2137	0,2611
Δt димових газів °C	30	35	40	45
<b>Теплове навантаження, 30 кВт</b>				
<b>Максимум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	1,5322	1,5416	1,6545	1,6647
Δt димових газів °C	45	50	55	60
<b>Мінімум</b>				
маса цеоліту 13X, кг	0,1173	0,1581	0,2094	0,2603
Δt димових газів °C	30	35	40	45



При цьому було теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що ефективність адсорбційного процесу при очищенні від  $\text{NO}_x$  досягає 99,0-99,5 % і більш. Принципово важливо, що ця ефективність очищення може досягатися і при низьких концентраціях  $\text{NO}_x$  в газах, що очищаються, що має принципове значення при поєднанні процесу адсорбції з топковими технологіями.

Основні техніко-економічні переваги розробленої комплексної технології в порівнянні з технологією СКВ: висока маневреність, малі металоємність та капітальні витрати, придатність для будь-яких палив, малий період зупинки котла для монтажу установки, малий об'єм будівельних робіт.

За оцінкою енергетиків потреба в зменшенні викидів  $\text{NO}_x$  становить 713-777 тис. т/г. Економічний ефект при нейтралізації цієї кількості  $\text{NO}_x$  з використанням комплексної технології глибокого очищення димових газів від  $\text{NO}_x$  замість планованого методу СКВ складе декілька мільярдів доларів США. Так за нашими розрахунками для поглинання 800 тис. т оксидів азоту необхідно приблизно три тони цеоліту 13X, вартість якого складає 0,45\$ за 1 кг, і так загальна сума буде складати два мільйона доларів США в порівнянні з запланованими 5 млрд. на СКВ процес.

### **1.2.2. Виробництво азотної кислоти**

Неухильне зростання виробництва азотної кислоти тісно пов'язано із збільшенням об'єму відкидних газів, а отже, із збільшенням кількості оксидів азоту, що викидаються в атмосферу. Оксиди азоту дуже небезпечні для будь-яких живих організмів. Деякі рослини ушкоджуються вже через 1 годину перебування в атмосфері, 1 мг оксидів, що містить, в  $1\text{ м}^3$  повітря. Оксиди азоту викликають роздратування слизової оболонки дихальних шляхів, погіршення постачання тканин киснем і інші небажані наслідки.

Хвостові гази виробництва азотної кислоти містять після абсорбційних колон від 0,05 до 0,2% оксидів азоту, які на санітарні вимоги без додаткового очищення заборонено викидати в атмосферу.

Одним з найбільш реальних способів утилізації оксидів азоту, забезпечуючи санітарні норми вмісту оксидів азоту в приземному шарі атмосфери після розсіювання їх з вихлопної труби, є адсорбційно - десорбційний метод, в якому використовується безперервно циркулюючий сорбент (цеоліт) [13].

Так за допомогою математично моделлю необхідно масу цеоліту в



адсорбційному реакторі для забезпечення концентрації оксиду азоту в очищених газах нижчого за ГДК. Відповідно максимально разова ГДК оксидів азоту в атмосферному повітрі населених місць;

$$\begin{aligned} \text{ГДКNO} &= 0,6 \text{ мг/м}^3 = 0,44810^{-6} \cdot \text{м}^3/\text{м}^3 = 0,448 \cdot 10^{-4} \% \text{ о.} \\ (\text{ГДКNO}_2 &= 0,085 \text{ мг/м}^3 = 0,63410^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{м}^3 = 0,634 \cdot 10^{-5} \% \text{ о.}) \end{aligned}$$

Орієнтовний розрахунок проведено для одного агрегату, базуючись на наступні дані:

потужність виробництва азотної кислоти одного агрегату: 13 т/год;

об'ємна витрата газу н.у. – 8,2 м<sup>3</sup>/год

температура на вході в апарат – 313 К

початкова концентрація оксиду азоту - 0,13 % о.

Розрахунок за програмою, вирішення системи диференціальних рівнянь, закінчується, коли концентрація NO стає менше  $0,1 \cdot 10^{-6} \% \text{ о.}$  Задана концентрація NO досягається при масі адсорбенту цеоліту 13X 190 кг на 1 т. моногідрату. В такому випадку при діаметрі адсорбційного апарату 0,6 м, та висоті 2 м потрібно об'єм контактної маси в 2,2 м<sup>3</sup>.

Окрім того проведено розрахунок збільшення продуктивності виробництва неконцентрованої азотної кислоти.

Для перерахунку об'ємної долі в масову і назад необхідно знати щільність  $\rho_i$  кожного компонента:

$$x_i = x_{Vi} \rho_i / \sum x_{Vi} \rho_i.$$

Маса будь-якого газу при нормальних умовах дорівнює його молярній масі, поділеної на об'єм, займаний одним молем, тобто  $\rho_0 = M / 22,4$ , де  $\rho_0$  - щільність газу при нормальних умовах.

$$\rho_{NO} = 30 / 22,4 = 1,339 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\rho_{NO_2} = 46 / 22,4 = 2,054 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\rho_{O_2} = 32 / 22,4 = 1,429 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\rho_{H_2O} = 18 / 22,4 = 0,804 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\rho_{N_2} = 28 / 22,4 = 1,250 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\sum x_{Vi} \rho_i = 0,0095 \cdot 1,339 + 0,0898 \cdot 2,054 + 0,0586 \cdot 1,429 + 0,0261 \cdot 0,804 + 0,861 \cdot 1,25 = 132,182$$

$$x_{NO} = \frac{0,0095 \cdot 1,339}{\sum (x_{Vi} \rho_i)} \cdot 100\% = 0,96\% (\text{масс.});$$



$$x_{NO_2} = \frac{0,0898 \cdot 2,054}{\Sigma(x_{Vi} \rho_i)} \cdot 100\% = 13,95\%(\text{масс.});$$

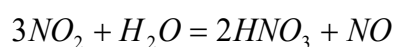
$$x_{O_2} = \frac{0,0586 \cdot 1,429}{\Sigma(x_{Vi} \rho_i)} \cdot 100\% = 6,33\%(\text{масс.});$$

$$x_{H_2O} = \frac{0,0261 \cdot 0,804}{\Sigma(x_{Vi} \rho_i)} \cdot 100\% = 1,59\%(\text{масс.});$$

$$x_{N_2} = \frac{0,861 \cdot 1,25}{\Sigma(x_{Vi} \rho_i)} \cdot 100\% = 77,17\%(\text{масс.});$$

### Розрахунок маси двоокису азоту

Абсорбція двоокису азоту відбувається по рівнянню:



Концентрація кислоти, що зрошує абсорбер - 47,5 %(мас.)

Вміст води та кислоти

$m_{HNO_3} = 1 \cdot 0,475 = 0,475 \text{ кг}$  - маса кислоти (у перерахуванні на 100 %-у) на вході в абсорбер;

$m_{H_2O} = 1 - 0,475 = 0,525 \text{ кг}$  - маса води в 47,5 %-ій кислоті.

Розрахуємо кількість реагентів для одержання 1 кг кислоти (у перерахуванні на 100 %-у)

На утворення 2-х моль 100% кислоти потрібно 3 моль  $NO_2$ .

$$\frac{2 \cdot 63 \text{ кмоль} / \text{кг}}{3 \cdot 46 \text{ кмоль} / \text{кг}} = \frac{1 \text{ кг}}{X \text{ кг}} \quad X = \frac{1 \cdot 3 \cdot 46}{2 \cdot 63} = 1,095 \text{ кг}$$

Маса поглиненої води на утворення 1 кг кислоти (у перерахунку на 100 %-у).

На утворення 2-х моль кислоти необхідно 1 моль води

$$\frac{2 \cdot 63 \text{ кмоль} / \text{кг}}{18 \text{ кмоль} / \text{кг}} = \frac{1 \text{ кг}}{X \text{ кг}} \quad X = \frac{1 \cdot 18}{2 \cdot 63} = 0,143 \text{ кг}$$

Маса водяної пари, яка поступає в абсорбер з нітрозними газами на утворення 1 кг кислоти (у перерахунку на 100 %-у).

$$\frac{13,95\%}{1,59\%} = \frac{1,095 \text{ кг}}{X \text{ кг}} \quad X = \frac{1,095 \cdot 1,59}{13,95} = 0,125 \text{ кг};$$

з урахуванням ступеня абсорбції  $NO_2$  92 % -  $\frac{0,125}{92} \cdot 100 = 0,136 \text{ кг}$ .

Для одержання 50 %-ої кислоти на 1 кг кислоти потрібно 1 кг води. На розведення отриманої кислоти може використовуватися 0,05 кг води із вступник на зрошення 47,5 %-ої кислоти. Звідси, кількість кислоти подаваної на зрошення



складе

$$0,864/0,05=17,28 \text{ кг.}$$

Утвориться оксиду азоту 1 моль

$$\frac{2 \cdot 63 \text{ кмоль} / \text{кг}}{1 \cdot 30 \text{ кмоль} / \text{кг}} = \frac{1 \text{ кг}}{X \text{ кг}} \quad X = \frac{1 \cdot 1 \cdot 30}{2 \cdot 63} = 0,238 \text{ кг}$$

Тоді на утворення 1 кг азотної кислоти (у перерахуванні на 100 %-у) необхідно:

$\text{NO}_2$  – 1,095 кг;

$\text{H}_2\text{O}$  – 0,136 кг;

Кислота на зрошення - 17,28 кг.

Утвориться оксиду азоту – 0,238 кг.

Усього одержуємо кислоти (у перерахуванні на 100 %-у):

$17,28 \cdot 0,475 + 1 = 9,208$  кг або  $2 \cdot 9,208 = 18,416$  кг 50 %-ої кислоти.

При використанні адсорбційно - десорбційного методу одержуємо збільшення виходу азотної кислоти за рахунок використання **NO**, як джерела **нітрозних газів**.

Так 1 моль NO дає 1 моль  $\text{NO}_2$ , в результаті утвориться  $\text{NO}_2$

$$\frac{1 \cdot 30 \text{ кмоль} / \text{кг}}{1 \cdot 46 \text{ кмоль} / \text{кг}} = \frac{0,238 \text{ кг}}{X \text{ кг}} \quad X = \frac{1 \cdot 0,238 \cdot 46}{1 \cdot 30} = 0,365 \text{ кг}$$

На утворення 1 кг азотної кислоти (у перерахуванні на 100 %-у) з диоксиду азоту потрібно  $\text{NO}_2$  – 1,095 кг, отже 0,365 кг  $\text{NO}_2$ , дадуть

$$\frac{0,365 \text{ кг}}{1,095 \text{ кг}} = \frac{X \text{ кг}}{1 \text{ кг}} \quad X = \frac{1 \cdot 0,365}{1,095} = 0,333 \text{ кг}$$

При цьому треба врахувати витрату кислоти на зрошення 17,28 кг кислоти абсорбує 1,095 кг  $\text{NO}_2$ , тоді 0,333 кг  $\text{NO}_2$  абсорбується на X кг кислоти:

$$\frac{X \text{ кг}}{17,28 \text{ кг}} = \frac{0,333 \text{ кг}}{1,095 \text{ кг}} \quad X = \frac{17,28 \cdot 0,333}{1,095} = 5,25 \text{ кг}$$

Так продуктивність одного агрегату можна підвищити на

За рахунок повторного використання видалених оксидів азоту, продуктивність одного агрегату зросте приблизно на 150 кг моногідрату на 1 годину. Галузь виробництва, обробки та зберігання продуктів харчування - одна з промислових сфер, що найбільш інтенсивно розвивається. Зрозуміло,



зворотним боком медалі зростаючого харчового ринку є настільки ж інтенсивно зростаючий викид у воду й атмосферу небажаних, різко пахнучих, (а найчастіше і вкрай шкідливих) речовин.

Очищення газоповітряних викидів пов'язане з широким колом забруднювальних сполук твердо-пилової, ароматичної та хімічної природи. Розглянемо докладніше особливості функціонування деяких сфер харчопрому. Наприклад, такі ділянки, де відбувається переробка зернових, мелення, помел, крупоутворення і схожі механічні операції, практично не шкодять екології. Очищення повітря на зернопереробних виробництвах може бути організовано із застосуванням простих, недорогих і ефективних сухих або зрошуваних відцентрових циклонів (мокрих безнасадкових скрубєрів). Це ж стосується ділянок з виготовлення кісткового і рибного борошна. Цукрові, бурякові та тростино-переробні заводи також практично не мають шкідливих відходів. Буряковий і тростинний жом повертається на корм худобі, а меляса практично в незмінному вигляді надходить на полиці магазинів як кулінарна патока. Затребувана меляса в крафтовому пивоварінні і в біотехнологіях - як прекурсор безлічі органічних кислот. Олійно-жирове виробництво потребує не тільки очищення повітря від пилових включень, а й уловлювання олій і жирів. Подрібнення, пресування, компостування і гранулювання насіння рису, сої, ріпаку та соняшнику "народжує" значний обсяг пило-жирових відходів, захоплення яких не тільки необхідне з метою турботи про здоров'я робітників, а й як джерело цінної вторсировини. Багатий на поживні протеїни, ліпіди та амінокислоти шлам, що утворюється у відстійниках скрубєрів на олійно-жирових підприємствах, може бути економічно ефективно використаний як добавка до комбікормів на птахофабриках і тваринницьких фермах. Безліч виробництв - таких як молочні, тютюнові та кондитерські підприємства, пакувальні компанії - мають як побічні продукти шкідливі хімічні сполуки: чадний газ, фенол, бензол, леткі отруйні ефіри, формальдегід, органічні забруднювачі. Важливо: чадний газ може існувати в загрозливій для здоров'я формі до  $\approx 2$  місяців. Після цього він хаотично приєднує атом кисню і перетворюється на менш небезпечну вуглекислоту. Навіть, здавалося б, така звична харчова сфера, як виробництво кисломолочної продукції, за детальнішого розгляду виявляється джерелом безлічі сухих пилів, масляних і жирових парів. Тут дезодорація та очищення повітря від запахів і пилу - першочергове завдання. Присутність у повітрі мікроскопічних частинок сухого молока і сухого





картопляного пюре також безсумнівно потребує утилізації.

Основний забруднювач внутрішньої атмосфери - масляні пари, суха пахта, повітряні емульсії жирових стічних вод, що утворюються в результаті частого миття тари. Потрібне ретельне внутрішнє і зовнішнє очищення газоповітряних викидів. Скрубер у цьому разі може працювати як масловіддільник. Високотемпературні хімічні системи тонкої фільтрації можуть ефективно знищувати і деякі види небезпечних мікроорганізмів, що випаровуються з неякісної сировини.

### 1.2.3. Коптильні апарати

Біохімічні зміни при копченні пов'язані з дією куховарської солі, нітриту, тканинних і мікробіологічних ферментів, компонентів диму і температури процесу. Глибина змін визначається видом продукту і способом копчення.

На стадії копчення до 40 °С градусів прискорюються реакції, що каталізуються ферментами м'язових тканин і мікроорганізмів, - протеоліз, ліполіз, денітрифікація і ін. У міру підвищення температури поступово розвиваються денатурація білків і інактивація ферментів.

В результаті денатурації звільнюються приховані функціональні групи білків, зокрема SH-групи, що володіють редуруючими властивостями. Під впливом мікроорганізмів, а також редуруючих з'єднань з нітриту, що додається при засолі м'яса теплокровних тварин, звільнюються оксиди азоту, що приводить під дією високої температури за участю забарвлених речовин диму до інтенсифікації забарвлення внутрішніх шарів м'яса.

Оксиміоглобін при нагріванні м'яса втрачає адсорбційний зв'язаний кисень (останній залучається до окислювальних реакцій) і переходить в міоглобін, а потім унаслідок взаємодії з NO перетворюється на NO-міоглобін. Під дією високої температури він деструктується з утворенням NO-гемохромогену, що додає рожево-червоне забарвлення копченому солоному м'ясу [14].

Так від коптильного апарату розміром 55см x 23см x 29см Д x Ш x В), вагою 13,5 кг, потужністю 2200 Вт, витратою диму 720 м<sup>3</sup>/хв викидається приблизно 2 кг оксидів азоту (0,3 об.%) на 1 т продукції.

За математичними розрахунками, для поглинання оксидів азоту, які містяться в хвостових газах коптильного апарату, при виробітці апарату 2500 тон на рік, необхідно 5,5 т цеоліту 13 X.



#### 1.2.4. Виробництво кави

Процес жаріння кавових бобів складається з наступних процесів. Температура жаріння знаходиться в межах 200 – 500 °С протягом 5 - 20 хвилин, в залежності від бажаного кольору кавового боба і аромату. Жаровні - горизонтальні барабани, що обертаються, наповнені зеленими кавовими бобами, під дією гарячих горючих газів. Значна частина газоподібних емісій припадає на оксиди азоту. Емісії твердих частинок від жаровні, регулюються високоефективними циклонами. Очистка ж від оксидів азоту за звичай не виконується не дивлячись на його значний вміст в відкидних газах. Так при продуктивності жаровні 1 кВт/год, або 1 т зеленої кави/години, часу роботи в рік 4160 годин та потужності 1,8 кВт/год маємо такі показники (таблиця 6) [15].

**Таблиця 6 - Потужність жаровні кавових зерен**

Об'єкт	кВт/год	год/рік	кВт/рік
Жаровня	1,8	4160	7488
На виході з пальника	2	4160	8320
Загалом			15,808

**Таблиця 7 - Питомі викиди шкідливих речовин від жаровні**

Забруднювач	Коефіцієнт викидів кг/кВт	кВт/рік	т/рік
NO <sub>x</sub>	0,1	15,808	1,58
SO <sub>2</sub>	0,0003	15,808	0,0047

Визначення загальної суми шкідливих газових викидів згідно таблиці 7 становить по диоксиду сульфуру 0,0047 т/рік, що є не значним, в порівнянні з викидами оксидів азоту, маса яких в свою чергу складає 1,58 тон на рік.

Так згідно розрахунків за математичною моделлю, при даних технологічних параметрах, маса адсорбенту, необхідна для поглинання річної кількості викидів оксидів азоту від кавової жаровні, становить 4,78 тон цеоліту 13X.



### 1.2.5. Харчові виробництва, як джерела забруднення повітряного басейну

Технологічні процеси на підприємствах, що переробляють сільськогосподарську сировину, різноманітні й супроводжуються виділенням в атмосферу значних кількостей забруднюючих речовин. Основну їхню частину становлять різні види пилу: органічна (борошняна, цукрова, тютюнова, зернова, какао, горіхів, сухого лома й кормових дріжджів, вітаміну В<sub>12</sub>, синтетичних мийних засобів і ін.) і неорганічна (утримуючий двоокис кремнію, вапнякова, вугільна й т.п.). Крім того, від основного виробництва підприємств переробної промисловості в атмосферу надходять оксиди сірки, азоту та вуглецю, пари спиртів і складних ефірів, жирні кислоти, вуглеводні (пари органічних розчинників), мікроорганізми, аміак, пари кислот і ін. Серед них на частку оксидів азоту припадає значна частина.

У таблицях 8 – 10 наведені питомі показники викидів оксидів азоту в атмосферу, тобто кількість забруднюючих речовин, що утворюються при виробництві одиниці продукції або переробці одиниці сировини, допоміжних матеріалів, необхідних для виробництва цієї продукції.

**Таблиця 8 - Питомі показники технологічних викидів оксидів азоту в атмосферу від підприємств кондитерської промисловості**

№	Найменування виробництва	Найменування забруднюючої речовини	Величина питомого викиду, г/т готової продукції
1	Виробництво карамелі	Оксиди азоту	0,027
2	Виробництво драже	Оксиди азоту	0,297 – 1,885
3	Виробництво шоколаду	Оксиди азоту	0,030 – 0,078
4	Виробництво какао-порошку	Оксиди азоту	1,231 – 7,363
5	Виробництво цукерок	Оксиди азоту	0,059 – 0,154
6	Виробництво східних насолод	Оксиди азоту	0,080
7	Виробництво халви	Оксиди азоту	0,265 – 35,472
8	Виробництво вафель	Оксиди азоту	306,960 – 1015,790
9	Виробництво печива	Оксиди азоту	78,640 – 257,986
10	Виробництво борошнених кондитерських виробів (тортів, кексів)	Оксиди азоту	301,786 – 913,676



**Таблиця 9 - Питомі величини викидів оксидів азоту в атмосферу від допоміжних виробництв (виробництво теплоенергії) підприємств комплексної переробки меласи**

№	Найменування основної продукції	Питомий викид			
		Одиниця виміру	Найменування забруднюючої речовини		
			оксиди азоту	оксиди сірки	сажа
1	Етиловий спирт	$\frac{кг}{тыс.дал}$	0,225	-	-
2	Хлібопекарські дріжджі	кг/т	0,93	-	-
3	Сухі кормові дріжджі	кг/т	0,47	-	-
	Знедріджена барда	кг/т	0,59	-	-
	меласса	кг/т	0,83	-	-
4	Вуглекислота	кг/т	0,061	-	-
5	Упаренная барда	кг/т	-	-	-
	4-х корпусна				
	2-х корпусна	кг/т	0,22	-	-
6	ГОМУ	кг/т	0,41	-	-
7	Вітамін В <sub>12</sub>	г/кг	23,8	-	-
8	Кормовий білковий продукт	кг/т	1,90	-	-

*Примітка: наведені викиди забруднюючих речовин, що утворюються при спалюванні газу.*

**Таблиця 10 - Питомі показники викидів оксидів азоту в атмосферу від допоміжних виробництв підприємств парфюмерно-косметичної промисловості**

№	Найменування виробництва	Найменування забруднюючих речовин	Питомий викид	
			одиниця виміру	величина
1	Виробництво цитраля з ізопрену	Диоксид азоту	г/кг цитраля	7,16
2	Виробництво ментолу	Диоксид азоту	г/кг ментолу	67,98
3	Виробництво ионона	Диоксид азоту	г/кг ионона	2,687
4	Виробництво пудри	Диоксид азоту	кг/1000 шт.	45,40
5	Виробництво парфумерних виробів	Диоксид азоту	г/1000 шт.	49,60
6	Виробництво шампуню	Оксиди азоту	г/1000 шт. флаконів	175,0
7	Виробництво кремів у тубах	Оксиди азоту	г/1000 туб кремів	185,3
8	Виробництво скляних флаконів	Оксиди азоту	кг/1000 шт.	0,402



## **Висновки**

Враховуючи результати розрахунку за математичною моделлю, в розробленій програмі ZEOAD, деяких промислових об'єктів можна з впевненістю сказати, що математична модель може передбачати поведінку процесу знешкодження оксидів азоту на синтетичних цеолітах. Отримані дані по масі адсорбенту, необхідного для поглинання оксидів азоту, при заданих технологічних параметрах дозволяють розрахувати розмір адсорбційного апарату. Подальше дослідження кожного з технологічних об'єктів дозволить виявити оптимальні умови протікання процесу при введенні тієї чи іншої модернізації та надати рекомендації, щодо її доцільності.